

sous forme d'octrois de fonctionnement et de frais de mission. Les auteurs remercient aussi Mlle D. Tapin et M. J. Olivier pour leur aide technique.

Références

- BELLUCCI, G., BERTI, G., COLAPIETRO, M., SPAGNA, R. & ZAMBONELLI, L. (1976). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. 1213–1218.
- BRISSE, F., BEAUCHAMP, A. L., RICHER, J.-C., BELLUCCI, G. & INGROSSO, G. (1976). *Acta Cryst. B32*, 2128–2132.
- BRISSE, F., BÉLANGER-GARIÉPY, F., LECTARD, A. & RICHER, J.-C. (1986). A paraître.
- BRISSON, J. & BRISSE, F. (1985). *Can. J. Chem.* **63**, 3390.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst. A24*, 321–324.
- GEISE, H. J., BUYS, H. R. & MILHOFF, F. C. (1971). *J. Mol. Struct.* **9**, 447–454.
- PALMER, A. & BRISSE, F. (1980). *Acta Cryst. B36*, 1447–1452.
- PASCARD, C. & CESARIO, M. (1980). Communication personnelle.
- RICHER, J.-C. & FREPPEL, C. (1969). *Tetrahedron Lett.* **51**, 4411–4414.
- RICHER, J.-C. & FREPPEL, C. (1970). *Can. J. Chem.* **48**, 145–147.
- RICHER, J.-C. & FREPPEL, C. (1971). *Rev. Latinoam. Quim.* **26**, 125–128.
- RICHER, J.-C., FREPPEL, C., TCHALPA, A. & WELWART, Z. (1973). *Can. J. Chem.* **50**, 1838–1842.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- TAPIN, D. (1978). Mémoire de Maîtrise, Univ. de Montréal.
- WYSS, H., BRISSE, F. & HANESSIAN, S. (1984). *Acta Cryst. C40*, 1894–1897.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1058–1061

***tert*-Butyl-5 α Octahydro-2,3 α ,3 α ,4,5 β ,6,7,7 α Benzofurannol-3 β (1) et *tert*-Butyl-5 α Octahydro-2,3 β ,3 β ,4,5 β ,6,7,7 α Benzofurannol-3 α (2)**

PAR RENÉ DOLMAZON ET SUZANNE GELIN

Laboratoire de Chimie Organique, Institut National des Sciences Appliquées, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne CEDEX, France

ET RENÉ FAURE ET HENRI LOISELEUR

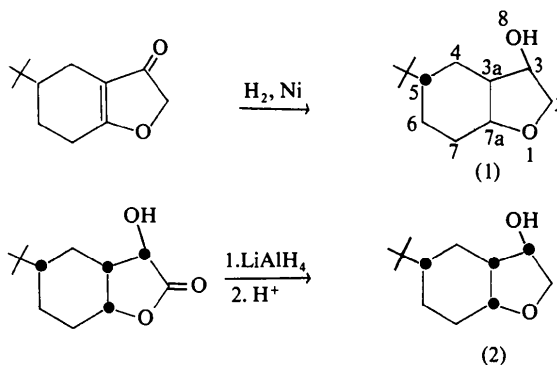
Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard–Lyon I, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne CEDEX, France

(Reçu le 6 décembre 1985, accepté le 21 février 1986)

Abstract. C₁₂H₂₂O₂, *M_r* = 198.3, monoclinic, *P2₁/c*, *Z* = 4, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.5424 \text{ \AA}$, *F*(000) = 440, *T* = 295 K. (1): *a* = 11.791 (2), *b* = 8.712 (2), *c* = 11.696 (2) Å, $\beta = 101.96 (1)^\circ$, *V* = 1175.4 (7) Å³, *D_x* = 1.12 Mg m⁻³, $\mu = 0.58 \text{ mm}^{-1}$, *R* = 0.070 for 1861 unique observed reflections. (2): *a* = 13.725 (2), *b* = 10.927 (2), *c* = 8.172 (1) Å, $\beta = 101.99 (1)^\circ$, *V* = 1198.8 (5) Å³, *D_x* = 1.10 Mg m⁻³, $\mu = 0.57 \text{ mm}^{-1}$, *R* = 0.060 for 1964 unique observed reflections. The main difference between the isomers is that the ether bond is equatorial in (1) and axial in (2), with respect to the cyclohexane. The cyclohexane rings exist in a slightly flattened chair conformation, whereas the tetrahydrofuran rings show a 3 α envelope conformation. The flattening is more important for (1), in which it relieves the *syn* diaxial H–C(5)/hydroxyl interaction.

Introduction. Les isomères (1) et (2) ont été obtenus respectivement par réduction catalytique de la *tert*-butyl-5 tétrahydro-4,5,6,7 2*H*-benzofurannone-3 et par réduction au moyen de l'hydrure de lithium et d'aluminium de l'hydroxy-3 α *tert*-butyl-5 α hexahydro-

3 β ,4,5 β ,6,7,7 α 3*H*-benzofurannone-2 (Dolmazon & Gelin, 1985).



L'étude par diffraction des rayons X a été entreprise afin de préciser leurs configurations. Les valeurs élevées des constantes de couplage vicinal du proton H(7 α) observées en RMN ¹H pour l'acétate de l'isomère (1) ne permettaient pas de préciser sans ambiguïté la nature *cis* de la jonction de cycles.

Partie expérimentale. Cristaux incolores (*n*-hexane); parallélépipède taillé: (1) 0,10 × 0,30 × 0,40 mm; (2) 0,35 × 0,60 × 0,60 mm; diffractomètre Nonius CAD-4; monochromateur en graphite; paramètres de maille affinés par moindres carrés utilisant les positions angulaires de 25 réflexions [(1) 28,04 ≤ 2θ ≤ 95,24°; (2) 23,40 ≤ 2θ ≤ 79,76°]; absences systématiques: *h*0*l* pour *l* = 2*n* + 1, 0*k*0 pour *k* = 2*n* + 1. Corrections de Lorentz et de polarisation, absorption ignorée. 2290 pour (1) et 2323 pour (2) réflexions indépendantes examinées en balayage ω- $\frac{2}{3}$ θ pour 2 ≤ 2θ ≤ 146° [(1) -14 ≤ *h* ≤ 14, 0 ≤ *k* ≤ 10, 0 ≤ *l* ≤ 14; (2) -17 ≤ *h* ≤ 16, 0 ≤ *k* ≤ 13, 0 ≤ *l* ≤ 10]. Réflexion de contrôle: 222 pour (1), 332 pour (2); variation maximale autour de la valeur moyenne: 2,2% pour (1), 3,8% pour (2). Réflexions observées si *I* > 1,25σ(*I*) et *I* > 1,3*I*_{fond}. Méthodes directes: programme MULTAN78 (Main, Hull, Lessinger, Germain, Declercq & Woolfson, 1978). Affinements sur *F*. Hydrogènes à partir de synthèses Δ*F*, munis de *B* égal au *B*_{éq} de l'atome porteur. Itérations finales sur les *x*, *y*, *z* de tous les atomes et les β_{*ij*} des atomes de carbone et d'oxygène; *R* = 0,070 pour (1) et 0,060 pour (2); *wR* = 0,085 pour (1) et 0,089 pour (2) avec *w* = (*a* + *b*|*F*₀)⁻². *S* = 1,26 pour (1) et 0,72 pour (2); (Δ/σ)_{max} = 0,21 pour (1) et 0,14 pour (2) (atomes non hydrogène); série différence finale: -0,28 ≤ Δρ ≤ 0,12 e Å⁻³ pour (1) et -0,15 ≤ Δρ ≤ 0,11 e Å⁻³ pour (2). *f* pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Calculs effectués à l'aide de notre bibliothèque classique de programmes (Quagliéri, Loiseleur & Thomas, 1972).

Discussion. Les coordonnées atomiques affinées sont dans les Tableaux 1 et 2, les longueurs et angles de liaison dans le Tableau 3.*

* Les listes des facteurs de structure des paramètres des atomes d'hydrogène, angles de torsion, distances aux plans moyens et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 42868: 34 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Les molécules (1) et (2) schématisées sur la Fig. 1 (ORTEP, Johnson, 1965) montrent clairement que la jonction de cycles de ces deux isomères est *cis*. De plus, la configuration du cycle tétrahydrofurannique est conservée d'un isomère à l'autre puisque le groupement hydroxyle est en *trans* des protons H-C(3a) et H-C(7a), notés H(21) et H(22). Les molécules ne

Tableau 1. *Isomère (1): coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente*

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> _{éq} (Å ²) |
|-------|------------|-------------|------------|--|
| O(1) | 0,1075 (1) | 0,2977 (2) | 0,5103 (1) | 5,7 (1) |
| C(2) | 0,0522 (3) | 0,3655 (4) | 0,4042 (2) | 6,9 (2) |
| C(3) | 0,1137 (2) | 0,3166 (2) | 0,3083 (1) | 4,5 (1) |
| C(4) | 0,2980 (1) | 0,1422 (2) | 0,3192 (1) | 3,9 (1) |
| C(5) | 0,2599 (1) | -0,0264 (2) | 0,3162 (1) | 3,5 (1) |
| C(6) | 0,2400 (2) | -0,0740 (2) | 0,4363 (2) | 4,5 (1) |
| C(7) | 0,1505 (2) | 0,0301 (2) | 0,4748 (2) | 4,8 (1) |
| O(8) | 0,0448 (1) | 0,2070 (2) | 0,2353 (1) | 4,6 (1) |
| C(9) | 0,3431 (1) | -0,1356 (2) | 0,2679 (1) | 4,4 (1) |
| C(10) | 0,2950 (3) | -0,2988 (3) | 0,2601 (3) | 6,4 (2) |
| C(11) | 0,4653 (2) | -0,1390 (3) | 0,3457 (2) | 6,5 (2) |
| C(12) | 0,3523 (3) | -0,0845 (3) | 0,1449 (2) | 6,4 (2) |
| C(3a) | 0,2287 (1) | 0,2542 (2) | 0,3790 (1) | 3,9 (1) |
| C(7a) | 0,1945 (2) | 0,1920 (2) | 0,4885 (1) | 4,4 (1) |

Tableau 2. *Isomère (2): coordonnées relatives affinées et paramètres d'agitation thermique isotrope équivalente*

$$B_{\text{éq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>B</i> _{éq} (Å ²) |
|-------|------------|-------------|------------|--|
| O(1) | 0,4564 (1) | -0,0234 (1) | 0,7180 (2) | 5,2 (1) |
| C(2) | 0,4976 (2) | 0,0955 (2) | 0,7031 (3) | 5,0 (1) |
| C(3) | 0,4222 (1) | 0,1885 (1) | 0,7416 (2) | 4,1 (1) |
| C(4) | 0,2766 (1) | 0,1093 (1) | 0,5236 (2) | 4,0 (1) |
| C(5) | 0,1991 (1) | 0,0075 (1) | 0,4833 (2) | 4,4 (1) |
| C(6) | 0,2517 (2) | -0,1148 (2) | 0,5351 (3) | 5,3 (1) |
| C(7) | 0,2974 (2) | -0,1168 (2) | 0,7213 (3) | 5,8 (1) |
| O(8) | 0,4151 (1) | 0,2943 (1) | 0,6403 (1) | 4,8 (1) |
| C(9) | 0,1385 (1) | 0,0107 (2) | 0,3002 (3) | 5,1 (1) |
| C(10) | 0,0618 (2) | -0,0940 (3) | 0,2732 (5) | 7,8 (2) |
| C(11) | 0,2048 (2) | -0,0039 (3) | 0,1727 (3) | 6,5 (1) |
| C(12) | 0,0826 (2) | 0,1323 (3) | 0,2679 (4) | 7,7 (2) |
| C(3a) | 0,3257 (1) | 0,1146 (1) | 0,7094 (2) | 4,0 (1) |
| C(7a) | 0,3648 (2) | -0,0086 (2) | 0,7781 (2) | 4,8 (1) |

Tableau 3. *Principales longueurs (Å) et principaux angles (°) de liaison intramoléculaires*

| | (1) | (2) | | (1) | (2) | | (1) | (2) |
|-----------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|
| C(2)-O(1) | 1,407 (2) | 1,432 (2) | O(8)-C(3) | 1,418 (2) | 1,413 (2) | C(3a)-C(3) | 1,534 (2) | 1,527 (2) |
| C(3)-C(2) | 1,517 (3) | 1,529 (3) | C(9)-C(5) | 1,555 (2) | 1,554 (3) | C(3a)-C(4) | 1,532 (2) | 1,529 (2) |
| C(5)-C(4) | 1,534 (2) | 1,527 (2) | C(10)-C(9) | 1,527 (3) | 1,540 (3) | C(7a)-O(1) | 1,440 (2) | 1,451 (2) |
| C(6)-C(5) | 1,529 (2) | 1,536 (2) | C(11)-C(9) | 1,536 (3) | 1,527 (3) | C(7a)-C(7) | 1,501 (3) | 1,514 (3) |
| C(7)-C(6) | 1,528 (2) | 1,521 (3) | C(12)-C(9) | 1,532 (3) | 1,529 (3) | C(7a)-C(3a) | 1,520 (2) | 1,514 (2) |
| C(2)-O(1)-C(7a) | 109,2 (1) | 108,2 (1) | C(6)-C(5)-C(9) | 113,3 (1) | 114,3 (1) | C(11)-C(9)-C(12) | 108,8 (2) | 108,8 (2) |
| O(1)-C(2)-C(3) | 109,2 (2) | 106,8 (1) | C(5)-C(6)-C(7) | 110,9 (1) | 111,1 (2) | C(3)-C(3a)-C(4) | 118,4 (1) | 112,2 (1) |
| C(2)-C(3)-O(8) | 109,4 (2) | 113,0 (1) | C(6)-C(7)-C(7a) | 110,2 (1) | 113,2 (1) | C(3)-C(3a)-C(7a) | 102,8 (1) | 100,3 (1) |
| C(2)-C(3)-C(3a) | 101,9 (1) | 102,3 (1) | C(5)-C(9)-C(10) | 109,7 (2) | 109,5 (2) | C(4)-C(3a)-C(7a) | 114,7 (1) | 112,5 (1) |
| O(8)-C(3)-C(3a) | 114,7 (1) | 112,3 (1) | C(5)-C(9)-C(11) | 112,4 (1) | 112,3 (2) | O(1)-C(7a)-C(7) | 112,1 (2) | 109,1 (2) |
| C(5)-C(4)-C(3a) | 116,0 (1) | 112,7 (1) | C(5)-C(9)-C(12) | 109,6 (2) | 109,5 (2) | O(1)-C(7a)-C(3a) | 104,2 (1) | 103,8 (1) |
| C(4)-C(5)-C(6) | 109,8 (1) | 107,9 (1) | C(10)-C(9)-C(11) | 108,0 (2) | 108,1 (2) | C(7)-C(7a)-C(3a) | 113,1 (1) | 115,7 (2) |
| C(4)-C(5)-C(9) | 113,0 (1) | 113,6 (1) | C(10)-C(9)-C(12) | 108,2 (2) | 108,5 (2) | | | |

différent essentiellement que par la position relative du proton H-C(5), noté H(6), qui est en *trans* dans l'isomère (1) et en *cis* dans l'isomère (2) par rapport aux protons H(21) et H(22) de la jonction.

La conformation de ce type d'hétérocycle n'a jamais été précisée jusqu'ici. Il est connu que le cycle tétrahydrofurannique non fusionné adopte une conformation demi-chaîse (*twist*) (Luger & Buschmann, 1983a,b; Warren, Wells & Blount, 1980) en analogie avec le cyclopentane (Cremer & Pople, 1975). Cependant, d'après les calculs (Allinger & Wu, 1971) et les mesures (Höhne, Messerschmidt, Megges & Seidel, 1981; Höhne, Messerschmidt, Streckenbach & Seidel, 1981; Messerschmidt, Höhne & Streckenbach, 1981; Messerschmidt, Höhne & Megges, 1981) effectués sur les cycles C/D en jonction *cis* dans les stéroïdes, le cycle D (cyclopentane) adopte une conformation enveloppe. D'autre part, la conformation chaise du cyclohexane est aplatie par une jonction *cis* avec le cyclopentane (Eliel, Allinger, Angyal & Morrison, 1965; Corey & Feiner, 1980).

La conformation de chaque cycle des isomères (1) et (2) a été étudiée à l'aide des valeurs des angles dièdres endocycliques pour lesquels nous avons adopté la convention de signe de Klyne & Prelog (1960).*

* Voir note précédente.

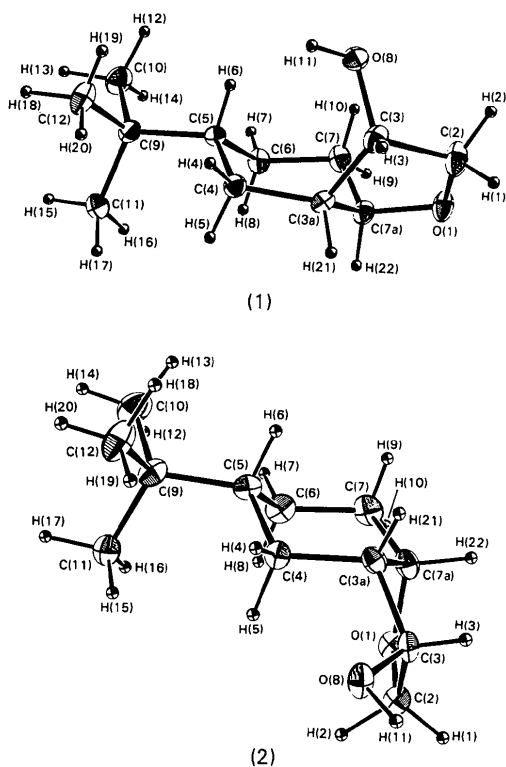


Fig. 1. Vue des molécules avec une probabilité de 25% pour les ellipsoïdes. Les atomes d'hydrogène sont figurés avec un même paramètre *B* arbitraire.

L'hétérocycle tétrahydrofurannique est approximativement dans une conformation enveloppe. Seul l'atome de carbone C(3a) est situé hors du plan constitué par les quatre autres atomes du cycle. Cette conformation enveloppe est légèrement plus aplatie dans l'isomère (1) que dans l'isomère (2). Le cycle cyclohexane adopte dans les deux cas une conformation chaise légèrement aplatie puisque la valeur moyenne des angles dièdres endocycliques, respectivement de 50,6 et 51,7° pour (1) et (2), est inférieure à celle (54,2°) calculée pour le cyclohexane (Bucourt et Hainaut, 1967). Les valeurs des angles de torsion montrent que la liaison éther est soit équatoriale (isomère 1) soit axiale (isomère 2) par rapport au cyclohexane. L'aplatissement plus marqué des deux cycles de l'isomère (1) est provoqué par la tendance à une diminution des interactions *syn* diaxiales H-C(5)/OH.

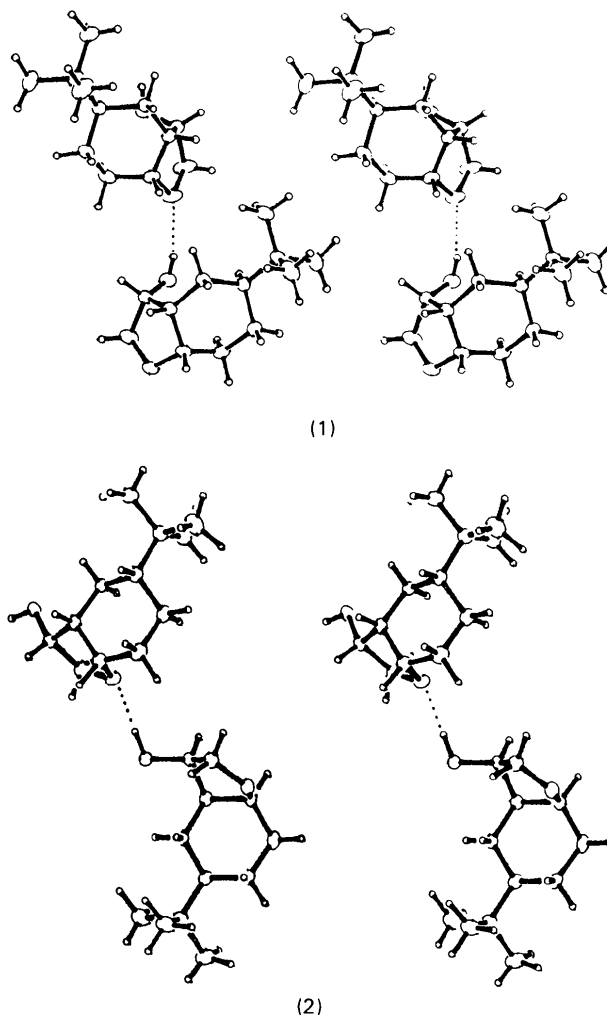


Fig. 2. Vues stéréoscopiques montrant l'enchaînement des molécules parallèlement à l'axe [001] au moyen de liaisons hydrogène.

Dans les deux structures, il y a une liaison hydrogène intermoléculaire entre l'oxygène furannique d'une molécule et le groupement hydroxyle d'une autre molécule (Fig. 2). Les caractéristiques de ces liaisons hydrogène sont les suivantes:

| | (1) | (2) |
|--------------------|---------------------------------------|---|
| O(8)···O(1') | 2,878 (2) Å | 2,751 (2) Å |
| O(8)—H(11) | 0,85 (4) | 0,93 (3) |
| H(11)···O(1') | 2,07 (4) | 1,83 (3) |
| O(8)—H(11)···O(1') | 160 (3)° | 179 (2)° |
| (i) = | $x, \frac{1}{2} - y, z - \frac{1}{2}$ | $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$ |

Références

- ALLINGER, N. L. & WU, F. (1971). *Tetrahedron*, **27**, 5093–5113.
 BUCOURT, R. & HAINAUT, D. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 4562–4567.
 COREY, E. J. & FEINER, N. F. (1980). *J. Org. Chem.* **45**, 757–764.
 CREMER, D. & POPLE, J. A. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1358–1367.
 DOLMAZON, R. & GELIN, S. (1985). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 931–936.
 ELIEL, E. L., ALLINGER, N. L., ANGYAL, S. J. & MORRISON, G. A. (1965). *Conformational Analysis*, p. 226. New York: Interscience.
 HÖHNE, E., MESSERSCHMIDT, A., MEGGES, R. & SEIDEL, I. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 407–414.
 HÖHNE, E., MESSERSCHMIDT, A., STRECKENBACH, B. & SEIDEL, I. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 415–422.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, p. 99. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Rapport ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 KLYNE, W. & PRELOG, V. (1960). *Experientia*, **16**, 521–523.
 LUGER, P. & BUSCHMANN, J. (1983a). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 410.
 LUGER, P. & BUSCHMANN, J. (1983b). *Angew. Chem. Suppl.* pp. 537–542.
 MAIN, P., HULL, S. E., LESSINGER, L., GERMAIN, G., DECLERCQ, J.-P. & WOOLFSON, M. M. (1978). *MULTAN78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. de York, Angleterre, et Louvain, Belgique.
 MESSERSCHMIDT, A., HÖHNE, E. & MEGGES, R. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 149–164.
 MESSERSCHMIDT, A., HÖHNE, E. & STRECKENBACH, B. (1981). *Cryst. Struct. Commun.* **10**, 141–148.
 QUAGLIÉRI, P., LOISELEUR, H. & THOMAS, G. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2583–2590.
 WARREN, R. G., WELLS, R. J. & BLOUNT, J. F. (1980). *Aust. J. Chem.* **33**, 891–898.

Acta Cryst. (1986). **C42**, 1061–1063

Structure of Longipilin

BY FRANK R. FRONCZEK, DAVID VARGAS AND NIKOLAUS H. FISCHER

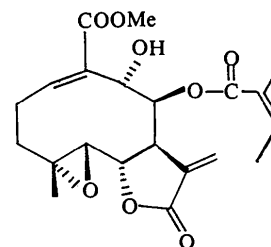
Chemistry Department, Louisiana State University, Baton Rouge, LA 70803, USA

(Received 16 August 1985; accepted 28 February 1986)

Abstract. C₂₁H₂₆O₈, *M_r* = 406.4, orthorhombic, *P*2₁2₁2₁, *a* = 13.051 (1), *b* = 15.894 (2), *c* = 10.204 (1) Å, *V* = 2116.6 (6) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.275 g cm⁻³, λ(Mo *K*α) = 0.71073 Å, μ = 0.92 cm⁻¹, *F*(000) = 864, *T* = 298 K, *R* = 0.043 for 1484 observations (out of 2131 unique data). Longipilin is a constituent of *Melampodium longipilum*. The conformation of the ten-membered ring is typical of melampolides, with no endocyclic torsion angles differing by more than 11° from those of enhydrin or alloschhuriolide. The epoxide is symmetric with an average C—O distance of 1.454 (4) Å.

Introduction. The sesquiterpene lactone analysis of *Melampodium longipilum*, collected 13 miles west of Rio Verde, San Luis Potosi, Mexico (plant material collected by Stuessy–Gardner, collection number 4062), yielded two known melampolides, longipilin (I) (Seaman & Fischer, 1978) and polymatin A (Le Van & Fischer, 1979), differing only by epoxidation at C(4)–

C(5). We report here the structure of longipilin; the identity of polymatin A was established by comparison of its ¹H NMR spectrum with that of (I), and with literature parameters (Le Van & Fischer, 1979).



(I)

Experimental. Colorless crystal, dimensions 0.28 × 0.32 × 0.52 mm, space group from absences *h*00 with *h* odd, 0*k*0 with *k* odd, 00*l* with *l* odd, cell dimensions from setting angles of 25 reflections, 13 > θ > 12°.